

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 04-130140

(43)Date of publication of application : 01.05.1992

(51)Int.Cl. C08J 5/22

(21)Application number : 02-250304

(71)Applicant : ASAHI GLASS CO LTD

(22)Date of filing : 21.09.1990

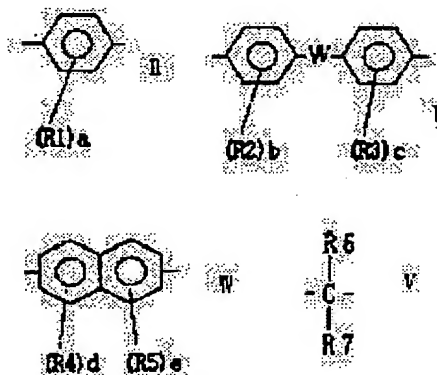
(72)Inventor : SUGAYA YOSHIO
HORIE HIROFUMI
TERADA ICHIRO

(54) CATION-EXCHANGE MEMBRANE

(57)Abstract:

PURPOSE: To prepare a cation-exchange membrane having an excellent ion selectivity and a low resistance by introducing cation-exchange groups and crosslinkages into a polymer comprising arom. rings and linking groups.

CONSTITUTION: Cation-exchange groups having an ability to decompose a neutral salt (pref. SO₃H) and crosslinkages are introduced into armo. rings of a polymer substantially comprising repeating units of formula I (wherein X and Y are each O or S; Ar is a group of formula II, III, or IV; W is a single bond, S, or a group of formula V; R1 to R5 are each a 1-8C hydrocarbon group; (a) is 0-3; (b+c) is 0-7; (d+e) is 0-5; and R6 and R7 are each a 1-6C hydrocarbon group) to give a cation-exchange membrane having an ion exchange capacity of 0.5-4.5 milliequivalents/g and a fixed ion concn. of 5 milliequivalents/g H₂O or higher. The membrane has an excellent ion selectivity and a low resistance and is useful in concentrating sea water or sea brine, in electrodialysis such as desalting of sea brine, and for a separator of a cell.



LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

BEST AVAILABLE COPY

⑪ 特許出願公開

⑫ 公開特許公報 (A) 平4-130140

⑤Int. Cl. ⁵

C 08 J 5/22

識別記号

101

庁内整理番号

7258-4 F

④公開 平成4年(1992)5月1日

審査請求 未請求 請求項の数 4 (全7頁)

⑤④発明の名称 陽イオン交換膜

②特 願 平2-250304

②出 願 平 2(1990)9月21日

⑦2 発 明 者 菅 家 良 雄 神奈川県横浜市南区榎町 2-78-1

⑦発明者 堀江 浩文 神奈川県横浜市磯子区杉田3-16-1

発 明 者 寺 田 一 郎 神奈川县横浜市神奈川区三枚町543

⑦出願人 旭硝子株式会社 東京都千代田区丸の内2丁目1番2号

⑦代理人 弁理士 内田 明 外2名

明細書の浄書(内容に変更なし)

明 細 表

1 発明の名称

異イオン交換膜

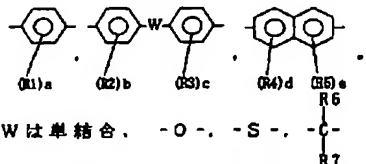
2 特許請求の範囲

[1] 実質的に芳香族環と連結基から構成された重合体において、少なくとも、繰り返し単位内に

一般式 (1)

- X - A r - Y

(但し、式中 X 、 Y は、互いに同一または異なる $-O-$ 、 $-S-$ 、 Ar は

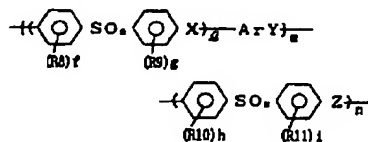


$R_1 \sim R_8$ は、互いに同一または異なる炭素数 1
 ~ 8 の炭化水素基。a は 0 \sim 3、b + c は 0

~7、d+eは0~5。R₁, R₂は水素、炭素数1~6の炭化水素基を示す。)

を含有する芳香族系重合体からなり、その芳香族環に、中性塩分解能を有する陽イオン交換基と架橋が導入された。イオン交換容量0.5～4.5ミリ当量/g乾燥樹脂、固定イオン濃度が5ミリ当量/g H_2O 以上であることを特徴とする陽イオン交換膜

(2) 実質的に芳香族環と連結基から構成された
返し単位からなる共重合体において、一方の
繰り返し単位に一般式(1)を有するブロック
共重合体からなる一般式(2)

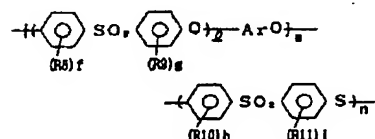


(但し、式中 X , Y , Ar は一般式 (1) と同じ。
 Z は、 $-SO_2-$, $-O-$, $-S-$,

$R_1 \sim R_{11}$ は、互いに同一または異なる炭素数 1～8 の炭化水素基。 $f \sim i$ は 0～4。 l は 0～1。 m 、 n は 2～200 の整数。 m/n は 0.1～100 を示す。))

で表わされる芳香族系ブロック共重合体からなり、その芳香族環に、スルホン酸基と架橋がブロック的に導入された、イオン交換容量 0.5～4.5 ミリ当量/g 乾燥樹脂、固定イオン濃度が 5 ミリ当量/g H_2O 以上であることを特徴とする請求項 (1) の陽イオン交換膜

(3) 実質的に芳香族環と連結基から構成された少なくとも 2 種の繰り返し単位からなる共重合体において、一般式 (3)



(但し、 Ar は一般式 (1) と同じ。

更に詳しくは、海水濃縮、かん水の脱塩等の電気透析や、電池セパレータに有用な抵抗が低く、カチオンの選択透過性の優れた新しい陽イオン交換膜に関する。

[従来の技術]

陽イオン交換膜として数多くの文献、特許が報告されているが、最も実用的で有益なものとして、スチレンージビニルベンゼン共重合体のスルホン化陽イオン交換膜がある。これらはその耐薬品性、耐熱性に加え、架橋剤であるジビニルベンゼンの含有量を変えることにより、イオン交換特性や選択透過性を制御できることから、あらゆる用途に対し多種の品種を合成し開発してきた。

しかしながら、新しい用途、例えば工業塩並の安価な食塩を製造する海水濃縮、レドックスフロー電池やメタノール電池用セパレータなど超低抵抗カチオン交換膜のニーズに対し、従来のスチレンージビニルベンゼン系では対応できない欠点がある。即ち抵抗を低下させるには、

$R_1 \sim R_{11}$ は、互いに同一または異なる炭素数 1～8 の炭化水素基。 $f \sim i$ は 0～4。 l は 0～1。 m 、 n は 2～200 の整数。 m/n は 0.1～100 を示す)

で表わされる芳香族系ブロック共重合体からなり、その芳香族環に、スルホン酸基と架橋がブロック的に導入された、イオン交換容量 0.5～4.5 ミリ当量/g 乾燥樹脂、固定イオン濃度が 5 ミリ当量/g H_2O 以上、厚みが 0.01～100 ミクロンであることを特徴とする請求項 (1)、または (2) の陽イオン交換膜

(4) イオン交換容量が 1.0～3.5 ミリ当量/g 乾燥樹脂、固定イオン濃度が 6 ミリ当量/g H_2O 以上、厚みが 0.1～50 ミクロンであることを特徴とする請求項 (1)、(2) または (3) の陽イオン交換膜

3 発明の詳細な説明

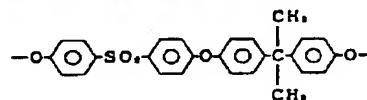
[産業上の利用分野]

本発明は、混合流体より特定成分を吸着、または透過分離せしめるイオン交換膜に関する。

イオン交換容量を高めるか膜厚を薄くせしめる必要があるが、スチレンージビニルベンゼン系樹脂は、機械的強度、特に脆さがあるため、選択透過性を損なわずに抵抗を低下することができない。

一方、限外透過膜や逆浸透膜において、機械的強度の優れたポリスルホン等のエンジニアリングプラスチック製の膜が使用され、その透過性改良として、イオン交換基を導入した膜が検討されている。

例えば、繰り返し単位が



からなるポリスルホンのスルホン化物が、USP 3709841 に記載されており、特開昭 50-89973、特開昭 51-146379、特開昭 51-4505 などに、そのようなスルホン化ポリスルホンを異方性限外透過膜上に積層した半透過膜が記載されている。

しかしながら、これらのスルホン化ポリスル

ホンは、非架橋であるため、イオン交換容量が2.0 ミリ当量/g 樹脂以上では著しく膨潤、または水溶性になり、イオン交換容量が低い場合でも固定イオン濃度が低く（イオン選択性が低く）、従来のスチレンージビニルベンゼン型陽イオン交換膜に代替できるものではない。

〔発明の解決しようとする問題点〕

本発明の目的は、従来技術が有していた前述の欠点を解消しようとするものであり、イオン選択性が優れ、抵抗が低い新規な陽イオン交換膜を提供することを目的とする。

本発明は、従来技術では到達しえない、省エネルギー海水濃縮用電気透析法や、電池セパレータ、更には、コンパクトでメンテナンスが容易なホローファイバーモジュール等に使用できる陽イオン交換膜を提供することを目的とする。

〔問題点を解決するための手段〕

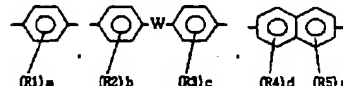
本発明は、前述の問題点を解決すべくなされたものであり、実質的に芳香族環と連結基から

構成された重合体において、少なくとも、繰り返し単位内に

一般式 (1)



（但し、式中X、Yは、互いに同一または異なる-O-、-S-。Arは



Wは単結合、-O-、-S-、 $\begin{array}{c} R_6 \\ | \\ -C- \\ | \\ R_7 \end{array}$

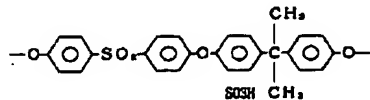
R₁～R₈は、互いに同一または異なる炭素数1～8の炭化水素基。aは0～3、b+cは0～7、d+eは0～5。R₆、R₇は水素、炭素数1～6の炭化水素基を示す。）

を含有する芳香族系重合体からなり、その芳香族環に、中性塩分解能を有する陽イオン交換基と架橋が導入された、イオン交換容量0.5～4.5 ミリ当量/g 乾燥樹脂、固定イオン濃度が5

ミリ当量/g H₂O以上であることを特徴とする陽イオン交換膜より選成せしめられる。

本発明の陽イオン交換膜は、基本的には、上記特定の芳香族系重合体に特定の陽イオン交換基および架橋が導入された陽イオン交換膜からなるが、これは従来の陽イオン交換膜とは、格段に優れた特性を有する陽イオン交換膜を提供することができる。

即ち、従来の芳香族系重合体に中性塩分解能を有する陽イオン交換膜として、J. Membrane Sci. 22 (1985) 325～332 頁、J. Appl. Polym. Sci. 20 (1976) 1885～1903及びJ. Poly. Sci.: Poly. Chem. Ed., 22 (1984) 721～737 に記載されているように



の繰り返し単位のスルホン化ポリスルホン膜からなるが、イオン交換容量が1.2 当量/g 樹脂を超えると吸水率が、大きくなりイオン選択性

の低下を招き、またイオン交換容量が1.0 ミリ当量/g 樹脂以下では抵抗の増加が大きい。従って、処理液濃度が高くとも高い選択透過性と低い膜抵抗が要求される海水濃縮用イオン交換膜や電池セパレータには適用できない欠点を有している。

本発明者は、かかる処理液濃度が高くとも高い選択透過性と低い膜抵抗が要求される海水濃縮用イオン交換膜や電池セパレータに適用される陽イオン交換膜について鋭意検討したところ、実質的に芳香族環と連結基から構成された機械的強度に優れたいわゆるエンジニアプラスチック系重合体に、陽イオン交換基と架橋を導入することにより固定イオン濃度が高く、機械的性質に優れた膜厚が薄い陽イオン交換膜を提供しうることを見出し、本発明を完成せしめた。

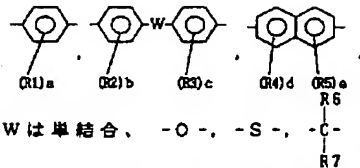
以下に本発明を更に詳しく説明すると、本発明の陽イオン交換膜は、実質的に芳香族環と連結基から構成された重合体において、少な

くとも、繰り返し単位内に

一般式 (1)

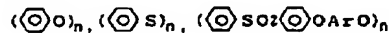


(但し、式中X, Yは、互いに同一または異なる -O-, -S-, Arは



Wは単結合、-O-, -S-, $\begin{smallmatrix} R6 \\ | \\ -C- \\ | \\ R7 \end{smallmatrix}$ R, ~R₅は、互いに同一または異なる炭素数1~8の炭化水素基。aは0~3、b+cは0~7、d+eは0~5。R₆, R₇は水素、炭素数1~6の炭化水素基を示す。)

を含有する芳香族系重合体からなり、耐薬品性の点から

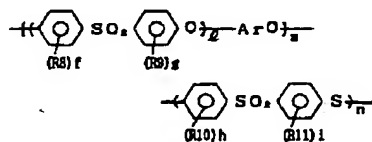


等の重合体に中性塩分解能を有する陽イオン交

1~8の炭化水素基。f~iは0~4。gは0~1、m、nは2~200の整数。m/nは0.1~100を示す。)

で表わされる芳香族系ブロック共重合体からなり、その芳香族環に、スルホン酸基と架橋がブロック的に導入された、陽イオン交換膜は、イオン交換容量の制御性、膜の機械的強度の向上、高いイオン交換容量を有する膜を得る点で好ましく使用され、耐薬品性の点からポリフェニレンオキシド/ポリエーテルスルホン共重合体、ポリフェニレンスルフィド/ポリエーテルスルホン共重合体、ポリスルホン/ポリエーテルスルホン共重合体等が例示される。

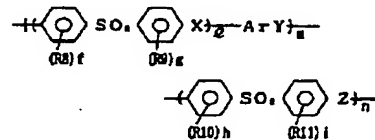
特にX, Yが-O-, Zが-S-の一般式 (3)



換基と架橋構造を付加した陽イオン交換膜が例示される。

中性塩分解能を有する陽イオン交換基としては、-SO₃H-, -CF₃COOH, 燐酸基が例示されるが、広範囲のPHでイオン交換特性を有し、またイオン交換基の導入の点から-SO₃H基が特に好ましい。

また、更に好ましくは、芳香族系重合体が、少なくとも2種の繰り返し単位からなる共重合体において、一方の繰り返し単位に一般式 (1) を有するブロック共重合体からなる一般式 (2)



(但し、式中X, Y, Arは一般式 (1)と同じ。

Zは、-SO₃-, -O-, -S-。

R₆~R₁₁は、互いに同一または異なる炭素数

(但し、Arは一般式 (1)と同じ。

R₆~R₁₁は、互いに同一または異なる炭素数1~8の炭化水素基。f~iは0~4。gは0~1、m、nは2~200の整数。m/nは0.1~100を示す。)

の芳香族ポリスルホン/ポリチオエーテルスルホン、高分子量の共重合体を得られ、又セグメント数m、nや、セグメント比率m/nが制御しやすく、かつ成形加工性、機械的強度、耐薬品性が優れ、また分子内に架橋反応に利用できる-SH基等を有する点から好ましいブロック共重合体として例示され、本出願人による特開昭61-72020、特開昭61-76523及び特開昭61-168629に記載されている方法によって得ることができる。

これらの重合体にスルホン酸基と架橋を導入する方法としては、

(a) スルホン酸基を導入後、架橋反応性官能基を導入し架橋せしめる方法

(b) 架橋反応性官能基を導入した後、スルホン

酸基を導入する方法

のいずれも使用できる。

架橋反応性官能基としては、ハロゲン基、水酸基、チオール基、エポキシ基、イソシアネート基、アミノ基、ビニル基、ハロアルキル基が、例示されるが、導入反応が容易で、しかも耐薬品性の優れた架橋物が得られやすい点からハロアルキル基が特に好ましく使用される。

ハロアルキル基の導入方法としては、芳香族環にアルキル基が置換されている重合体を原料とする場合には、塩素化、臭素化等の反応も使用できるが、一般的には、クロルメチルメチルエーテル、1,4-ビス(クロルメトキシ)ブタン、1-クロルメトキシ-4クロロブタンやホルマリナー塩化水素、パラホルムアルデヒド-塩化水素等の親電子反応性のクロルメチル化反応によりブロック共重合体の-X-Ar-Y繰り返し単位の芳香族環に選択的に導入することができる。

架橋の方法としては、クロルメチル基のフ

リーデルクラフト反応による芳香環のメチレン結合型架橋、または少なくとも2個のクロルメチル基と化学結合する反応基を有する化合物を架橋剤として用いる方法、クロルメチル基を他の官能性反応基に転換せしめた後化学結合せしめる方法が使用され、好ましくは、クロルメチル基をフリーデルクラフト反応により架橋する方法は反応が容易で架橋密度の制御と耐薬品性が優れ、かつイオン交換容量が高く出来る点から好ましい架橋方法として例示される。

またスルホン酸基を導入する方法としては、濃硫酸、発煙硫酸、クロロスルホン酸、無水硫酸、無水硫酸-トリエチルホスフェート錯体等、芳香族環のスルホン化方法を使用することが出来る。

かくて、好ましくは以下の方法にて架橋された陽イオン交換膜とすることが出来る。

- (1) クロルメチル化重合体を溶融化せしめた後、流延し、膜状に成形中または成形後架橋せしめるか、またはスルホン化時に架橋せし

め陽イオン交換膜とする。

- (2) スルホン化重合体を溶融化せしめた後、流延し、膜状に成形した後、クロルメチル化反応中、またはクロルメチル化反応後架橋せしめ陽イオン交換膜とする。
- (3) クロルメチル化重合体の溶液とスルホン化重合体の溶液の混合溶液を流延し、膜状に成形中または成形後架橋せしめ陽イオン交換膜とする。

かくして本発明の陽イオン交換膜は、イオン交換容量が0.5 ミリ当量/g乾燥樹脂以下では、膜抵抗が著しく高く、また4.5 ミリ当量/g乾燥樹脂以上では、架橋剤が多量に必要なため、結果として膜の機械的強度、特に粘性が低下するため、イオン交換容量は0.5 ミリ当量/g乾燥樹脂~4.5 ミリ当量/g乾燥樹脂、好ましくは1.0~3.5 ミリ当量/g乾燥樹脂、特に、1.5~2.5 ミリ当量/g樹脂で、固定イオン濃度が5 ミリ当量/g H₂O以上好ましくは6 ミリ当量/g H₂O以上の膜厚が0.01~100 μ好

ましくは0.1~50 μの陽イオン交換膜として使用される。

かくて得られる陽イオン交換膜は、単独で、膜状に加工する他、寸法安定性、取扱性等の実用的な強度を付与するために、多孔性基材により、補強することができる。かかる多孔性基材は、イオン交換体層に埋め込んで、補強された複合陽イオン交換膜として使用できる他、膜抵抗を低下させる目的で、イオン交換体の薄膜層と多孔性基材層との複合陽イオン交換膜とすることができる。

膜の形状は、一般的な平面状だけではなく、筒状、中空糸、中空管などにも成形できる。

かくて本発明の陽イオン交換膜は、固定イオン濃度が5 ミリ当量/g水以上特に6 ミリ当量/g水以上を有するので、処置液濃度が高くとも高いイオン選択透過性が得られることから、電気透析法海水濃縮や電池セパレータ等の隔膜として特に好ましく使用される。

次に本発明を実施例により説明するが、本発

明は、かかる実施例に限定されるものではない。

[実施例]

(実施例 1)

特開昭 61-158629 に記載された合成法と同様にして、4,4'-ジフェノールとジクロロジフェニルスルホンと反応せしめ、芳香族ポリスルホンのユニットからなる固有粘度 0.22 のプリカーサーを合成し、ついで該プリカーサーとジクロロジフェニルスルホンと硫化ナトリウムを反応し、芳香族ポリスルホンとポリチオエーテルスルホンが等摩尔で、固有粘度 0.65 のブロック共重合体 A を得た。

次に、該共重合体 A は、1,1,2,2-テトラクロロエタンに溶解した後、クロルメチルメチルエーテル、無水塩化スズを添加し、60℃、4 時間反応せしめた後、メチルアルコールで沈澱、洗浄しクロルメチル化共重合体 B を得た。共重合体 B の NMR 測定から、ジフェノールの芳香環にクロルメチル基が導入されていた。該共重

重合体 A を使用した以外は全く同様にして共重合体 A のキャスト膜を得た。ついで該キャスト膜をスルホン化せしめたところ溶解した。溶解したポリマーのイオン交換容量は 2.2 ミリ当量 / g 乾燥樹脂であった。

(比較例 2)

実施例 1 の共重合体 A をトリクロロエタンに溶解した後、無水硫酸 / トリエチルホスフェート錯体を接触せしめスルホン化し、ついで凝集、洗浄、乾燥させ、イオン交換容量 1.7 ミリ当量 / g 乾燥樹脂のスルホン化共重合体を得た。

かくて得たスルホン化共重合体を N メチルピロリドンに溶解し、ついでガラス板上に流延、260℃で加熱処理せしめ、膜厚 25 ミクロンの陽イオン交換膜を得た。該膜は、固定イオン濃度が 4.2 ミリ当量 / g H₂O、膜抵抗が 0.2 Ω · cm²、輸率が 0.90 であった。

(実施例 2)

ビスフェノール A とジクロロジフェニルスル

ホンと反応せしめ、芳香族ポリスルホン重合体 C を得た。

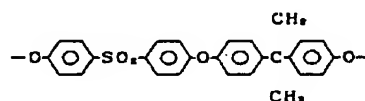
かくして得られた共重合体 B をテトラクロロエタンに溶解し、該溶液を流延した後、150℃で 16 時間加熱乾燥せしめ、膜厚 25 μ のキャスト膜を作成した。

次いで、キャスト膜は、98% 濃硫酸で 90℃、6 時間スルホン化せしめた。かくて得た陽イオン交換膜は、N メチルピロリドン、ジメチルホルムアミド、およびジメチルスルフォキシドに不溶で架橋構造が導入されていた。

かくて得られた陽イオン交換膜は、イオン交換容量が 1.7 ミリ当量 / g 乾燥樹脂、25℃ 純水中の吸水率から固定イオン濃度は 6.5 ミリ当量 / g H₂O であり、0.5N-NaCl 溶液に浸漬した後、交流抵抗及び膜電位法による Na⁺ イオンの輸率を求めたところ、0.4 Ω · cm²、0.95 であった。

(比較例 1)

実施例 1 におけるクロルメチル化反応前の共



固有粘度 0.56

かくして得た重合体 C を実施例 1 と同様な手法でクロルメチル化せしめ、クロルメチル基含量 2.5 ミリ当量 / g 樹脂を得た。

以後、実施例 1 と同様にしてキャスト製膜した後、スルホン化せしめ陽イオン交換膜を得た。

該膜は、イオン交換容量が 1.7 ミリ当量 / g 乾燥樹脂、固定イオン濃度が 5.1 ミリ当量 / g H₂O、膜抵抗が 0.3 Ω · cm²、輸率が 0.92 であった。

(比較例 3)

実施例 2 の重合体を比較例 2 と同様な手法でスルホン化せしめイオン交換容量が 1.7 ミリ当

特開平4-130140(7)

手続補正書(方式)

平成3年3月12日

特許庁長官 殿

量/g乾燥樹脂のスルホン化重合体を得、ついで25ミクロンのキャスト製膜により陽イオン交換膜を得た。該膜は、固定イオン濃度が3.8ミリ当量/g H₂O、膜抵抗が0.2Ω・cm²、輸率が0.85であった。

代理人 内 田 明
代理人 萩 原 亮 一
代理人 安 西 篤 夫

1. 事件の表示

平成2年特許願第250304号

2. 発明の名称

陽イオン交換膜

3. 補正をする者

事件との関係 特許出願人

住 所 東京都千代田区丸の内二丁目1番2号

名 称 (004) 旭硝子株式会社

4. 代理人

〒105

住 所 東京都港区虎ノ門一丁目16番2号

虎ノ門千代田ビル

氏 名 弁理士(7179) 内 田 明

5. 補正命令の日付

平成3年2月12日(発送日)

6. 補正により増加する請求項の数 なし

7. 補正の対象

明細書全文

8. 補正の内容

願書に最初に添付した明細書の浄書

別紙の通り(内容に変更なし)

方式
審査

手
弁



【公報種別】特許法第17条の2の規定による補正の掲載
 【部門区分】第3部門第3区分
 【発行日】平成11年(1999)4月6日

【公開番号】特開平4-130140
 【公開日】平成4年(1992)5月1日
 【年通号数】公開特許公報4-1302
 【出願番号】特願平2-250304
 【国際特許分類第6版】
 C08J 5/22 101
 【F1】
 C08J 5/22 101

手続補正書

平成9年9月22日

特許庁長官 殿

1 事件の提示

平成2年特許願第250304号

2 補正をする者

事件との関係 特許出願人

名称 (004) 旭硝子株式会社

3 代理人

住所 〒100 東京都千代田区丸の内二丁目1番2号 旭硝子株式会社内

氏名 弁護士(0091) 泉 謙治

4 補正により減少する請求項の数 1

5 補正対象書類名 明細書

6 補正対象項目名 特許請求の範囲および発明の詳細な説明

7 補正の内容

別紙の全文訂正明細書のとおり。

(ただし、補正対象項目名の欄に記載した事項以外には内容に変更なし。)

以上

全文訂正明細書

1. 発明の名称

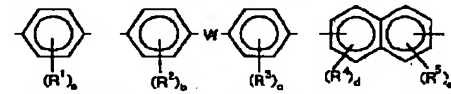
陽イオン交換膜

2. 特許請求の範囲

(1) 繰り返し単位内に一般式(1)で表される構造を有し、実質的に芳香族系と脂肪族系から構成された重合体であって、その芳香族系に中性塩分機能を有する陽イオン交換基と基が導入された重合体からなり、イオン交換容量が0.5～4.5ミリ当量/g乾燥樹脂、固定イオン密度が0.5ミリ当量/gH₂O以上である陽イオン交換膜。

$$-X-Ar-Y- \cdots (1)$$

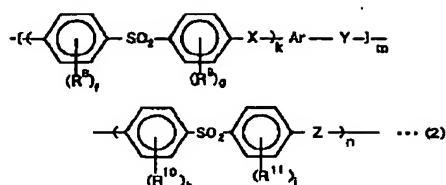
(ただし、式中-Xおよび-Yは、-O-または-S-であり、互いに同一であっても異なってもよい。-Ar-は、次のいずれか)



ただし、-W-は、単結合、-O-、-S-、 $\begin{array}{c} R^* \\ | \\ -C- \\ | \\ R^* \end{array}$ のいずれか、

R¹～R⁵は、互いに同一または異なる炭素数1～8の炭化水素基、R^{*}およびR^{*}は、水素原子または炭素数1～8の炭化水素基で、互いに同一であっても異なってもよい。aは0～3の整数、b+cは0～7の整数、d+aは0～8の整数である。)。

(4) 一般式(2)で表される重合体の、Arで示される芳香族系にスルホン酸基と基がブロック的に導入された請求項1記載の陽イオン交換膜。



(ただし、X、Y、Arは、一般式(1)と同じ。Zは、 $-\text{SO}_2-$ 、 $-\text{O}-$ 、 $-\text{S}-$ のいずれか、 $\text{R}^a \sim \text{R}^h$ は、互いに同一または異なる炭素数1～8の炭化水素基、f、g、h、iは0～4の整数、kは0～1の整数、m、nは2～200の整数、m/nは、0.1～1.00である。)

(ii) 一般式(2)において、XおよびYが陽イオンであり、Zがイオン交換基である陽イオン交換膜。

3 発明の詳細な説明

【産業上の利用分野】

本発明は、重合体より特定成分を吸着、または透過分離せしめるイオン交換膜に関する。更に詳しくは、海水濃縮、かん水の脱塩等の電気透析用膜や、電池セパレータに有用な、抵抗が低く、カチオンの透過透過性が優れた新しい陽イオン交換膜に関する。

【従来の技術】

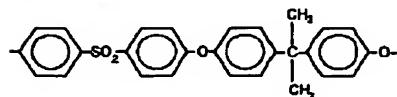
陽イオン交換膜として数多くの文献、特許が報告されているが、最も実用的で有益なものとして、スチレン-ジビニルベンゼン共重合体のスルホン化陽イオン交換膜がある。これらはその耐薬品性、耐熱性に加え、無機質であるジビニルベンゼンの含有量を減らすことにより、イオン交換特性や透過透過性を制御できることから、あらゆる用途に対し多種の品種を合成し製造してきた。

しかしながら、新しい用途、例えば工場の排水の処理を製造する海水濃縮のための電気透析用膜や、レドックスフロー電池やメタノール電池用セパレー

タなど電気透析カチオン交換膜のニーズに対し、従来のスチレン-ジビニルベンゼン系では対応できない欠点がある。即ち抵抗を低下させるには、イオン交換容量を高めるか膜厚を薄くする必要があるが、スチレン-ジビニルベンゼン系樹脂は、機械的強度、特に縮みの面で問題があり、選択透過性を損わずに抵抗を低下することができない。

一方、膜外側と膜内側において、機械的強度の優れたポリスルホン等のエンジニアリングプラスチック製の膜が使用され、その透過性を改良するため、イオン交換基を導入した膜が検討されている。

例えば、繰り返し単位が



からなるポリスルホンのスルホン化膜が、USP3709641に記載されており、特開昭50-69073、特開昭51-146379、特開昭51-45055などに、そのようなスルホン化ポリスルホンを異方性膜として製造した半透過膜が記載されている。

しかしながら、これらのスルホン化ポリスルホンは、非架橋であるため、イオン交換容量が2.0ミリ当量/g乾燥樹脂以上では著しく膨潤し、または水溶性になり、イオン交換容量が低い場合には、固定イオン濃度が低くなる結果、イオン選択性も低くなるので、従来のスチレン-ジビニルベンゼン型陽イオン交換膜に代替できるものではなかった。

【発明の解決しようとする課題】

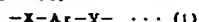
本発明の目的は、従来の技術が有していた前述の欠点を解消しようとするものであり、イオン選択性が優れ、抵抗が低い新規な陽イオン交換膜を提供することを目指す。

本発明は、従来の技術では実現しえない、省エネルギー海水濃縮のための電気透析用膜や、電池セパレータ、更には、コンパクトでメンテナンスが容易なホロファイバーモジュール等に使用できる陽イオン交換膜を提供することを目的と

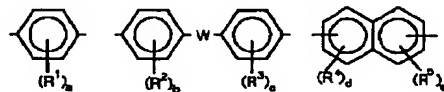
する。

【問題点を解決するための手段】

本発明は、前述の問題点を解決すべくなされたものであり、繰り返し単位内に一般式(1)で表される構造を有し、実質的に芳香族環と連結基から構成された重合体であって、その芳香族環に中性塩分解能を有する陽イオン交換基と架橋が導入された重合体からなり、イオン交換容量が0.5～4.5ミリ当量/g乾燥樹脂、固定イオン濃度が5ミリ当量/g H₂O以上である陽イオン交換膜を提供するものである。



(ただし、式中XおよびYは、 $-\text{O}-$ または $-\text{S}-$ であり、互いに同一であっても異なってもよい。Arは、次のいずれか。

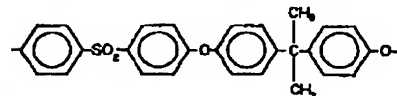


ただし、Wは、単結合、 $-\text{O}-$ 、 $-\text{S}-$ 、 $-\text{C}-$ のいずれか、 $\text{R}^a \sim \text{R}^h$ は、互いに同一または異なる炭素数1～8の炭化水素基、 R^a および R^h は、水素原子または炭素数1～6の炭化水素基で、互いに同一であっても異なってもよい。aは0～3の整数、b+cは0～7の整数、d+eは0～5の整数であらう。

本発明の陽イオン交換膜は、基本的には、上記特定の芳香族重合体に特定の陽イオン交換基および架橋が導入された陽イオン交換膜であるが、これは従来の陽イオン交換膜よりも、格段に優れた特性を有する陽イオン交換膜である。

即ち、従来の芳香族重合体に中性塩分解能を有する陽イオン交換膜として、J.Membrane Sci.22(1985)325～332、J.Appl.Polym.Sci.20(1976)1886～1903及

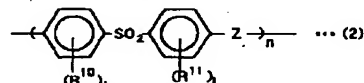
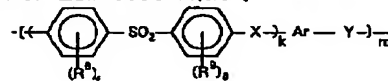
びJ.Polym.Sci.Polym.Chem.Ed.22(1984)731～737に記載されているように



の繰り返し単位からなるポリスルホンのスルホン化数からなる膜が知られている。このような膜は、イオン交換容量が1.2ミリ当量/g乾燥樹脂を越えると保水率が大きくなり、イオン選択性の低下を招き、またイオン交換容量が1.0ミリ当量/g乾燥樹脂以下では抵抗の増加が大きい。従って、低膨潤率が高い場合にも高い選択透過性と低い抵抗が要求される海水濃縮用イオン交換膜や電池セパレータには適用できない欠点を有している。

中性塩分解能を有する陽イオン交換基としては $-\text{SO}_3\text{H}$ 、 $-\text{CF}_3\text{COOH}$ 基、 $-\text{OPO}(\text{OH})_2$ 基が例示されるが、広範囲のpHでイオン交換特性を有し、またイオン交換基の導入の容易さの点から $-\text{SO}_3\text{H}$ 基が特に好ましい。

本発明の陽イオン交換膜として、具体的には、次の一般式(2)のブロック共重合体の、Arで示される芳香族環に、スルホン基と架橋とがブロック的に導入された重合体からなるものが好ましい。



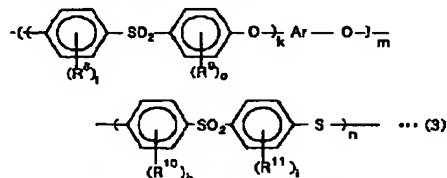
(ただし、X、Y、Arは一般式(1)と同じ。Zは、 $-\text{SO}_2-$ 、 $-\text{O}-$ 、 $-\text{S}-$ のいずれか、 $\text{R}^a \sim \text{R}^h$ は、互いに同一または異なる炭素数1～8の炭化水素基、f、g、h、iは0～4の整数、kは0～1の整数、m、nは2～20

0の置換。 m/n は、0.1~100である。）

ここで、スルホン基と架橋とがブロック的に導入された重合体とは、スルホン基および架橋が、ブロック共重合体 $-X-Ar-Y-$ に含まれる芳香族環、すなわち Ar の部分に選択的に導入されていることを意味する。

一般式(2)の共重合体に、スルホン基と架橋とがブロック的に導入された陽イオン交換膜は、イオン交換容量が容易に調節でき、膜の機械的強度が高く、イオン交換容量が高いので好ましい。特に、耐薬品性の点から、ポリフェニレンオキシド/ポリエーテルスルホン共重合体、ポリフェニレンスルフィド/ポリエーテルスルホン共重合体、ポリスルホン/ポリエーテルスルホン共重合体が好ましい。

特に、一般式(2)において、 X および Y が硫黄原子であり、 Z がイオン原子である一般式(3)の芳香族ポリスルホン/ポリチオエーテルスルホンが、高分子量の共重合体を得るのが容易で、セグメント数(m, n)やセグメント比率(m/n)を制御しやすく、かつ成形加工性、機械的強度、耐薬品性に優れるので好ましい。一般式(3)の中各記号は一般式(2)と同じである。



これらの重合体にスルホン基と架橋を導入する方法としては、

(a)スルホン基を導入後、架橋反応性官能基を導入し架橋せしめる方法

(b)架橋反応性官能基を導入した後、スルホン基を導入する方法

のいずれも使用できる。

架橋反応性官能基としては、ハロゲン原子、水酸基、チオール基、エポキシ基、

イソシアネート基、アミノ基、ビニル基、ハロアルキル基が例示されるが、導入反応が容易で、しかも耐薬品性の優れた架橋物が得られやすい点からハロアルキル基が特に好ましく使用される。

ハロアルキル基の導入方法としては、芳香族環にアルキル基が置換されている重合体を原料とする場合には、塩素化、臭素化等の反応も使用できるが、一般的には、クロロメチルメチルエーテル、1,4-ビス(クロロメチル)ブタン、1-クロロメチル-4-クロロブタンやホルマリン-塩化水素、パラホルムアルデヒド-塩化水素等の親電子反応性のクロロメチル化剤を反応させることにより、ブロック共重合体の $-X-Ar-Y-$ 繰り返し単位の芳香族環に選択的に導入することができる。

架橋の方法としては、クロロメチル基のフリーデルクラフト反応による芳香族環のメチレン結合架橋、または少なくとも2個のクロロメチル基と化学結合する反応基を有する化合物を架橋剤として用いる方法、クロロメチル基を他の官能性反応基に転換せしめた後化学結合せしめる方法が使用される。特に、クロロメチル基をフリーデルクラフト反応により架橋する方法は反応が容易で架橋密度の制御と耐薬品性が優れ、かつイオン交換容量が高くなる点から好ましい架橋方法として例示される。

またスルホン基を導入する方法としては、濃硫酸、臭素酸、クロロスルホン酸、無水硫酸、無水硫酸トリエチルホスフェート結晶等のように、芳香族環のスルホン化剤として通常用いられる物質と反応させる方法を使用することができる。

好ましくは、以下の方法にて架橋された陽イオン交換膜とすることができる。

- (1)クロロメチル化重合体を溶媒化せしめた後、流延し、膜状に成形または成形後架橋せしめるか、またはスルホン化時に架橋せしめる。
- (2)スルホン化重合体を溶媒化せしめた後、流延し、膜状に成形した後、クロロメチル化反応中、またはクロロメチル化反応後架橋せしめる。
- (3)クロロメチル化重合体の溶液とスルホン化重合体の溶液の混合溶液を流延し、膜状に成形または成形後架橋せしめる。

本発明の陽イオン交換膜は、イオン交換容量が0.5~4.5ミリ当量/g乾膜

乾燥膜であることが必要である。イオン交換容量が0.5ミリ当量/g乾膜以下である場合は、膜抵抗が著しく高くなるので不適当である。イオン交換容量が4.5ミリ当量/g乾膜以上である場合は、架橋剤を多量に用いる必要があるため結果的に膜の機械的強度、特に靱性が低下するので不適当である。イオン交換容量の好ましい範囲は1.5~3.5ミリ当量/g乾膜範囲であり、さらに好ましい範囲は1.5~2.5ミリ当量/g乾膜範囲である。本発明の陽イオン交換膜の固定イオン濃度は、5ミリ当量/g H₂O以上であることが必要である。固定イオン濃度が6ミリ当量/g H₂O以上である場合は、さらに好ましい。膜厚としては、0.01~100μmが好ましい。さらに好ましい膜厚は、0.1~50μmである。

かくして得られる陽イオン交換膜は、単独で、膜状に加工する他、寸法安定性、取扱い等の実用的な強度を付与するために、多孔性基材により、補強することができる。かかる多孔性基材は、イオン交換膜に埋め込んで、新膜された複合陽イオン交換膜として使用できる他、膜抵抗を低下させる目的で、イオン交換膜の母体と多孔性基材層との複合陽イオン交換膜とすることができる。

膜の形状は、一般的な平面状だけではなく、筒状、中空糸状、中空管状などにも成形できる。

次に本発明を実施例により説明するが、本発明は、かかる実施例に限定されるものではない。

【実施例】

【実施例1】

特開昭63-16699に記載された合成法と同様にして4-ジフェノールとジクロロジフェニルスルホンと反応せしめ、芳香族ポリスルホンのユニットからなる固有粘度0.53のポリカーサーを合成し、ついで該ポリカーサーとジクロロジフェニルスルホンと硫酸ナトリウムを反応し、芳香族ポリスルホンとポリチオエーテルスルホンが等モルで、固有粘度0.53のブロック共重合体Aを得た。

次に、該共重合体Aは、1,4,8,2-テトラクロロエタンに溶解した後、クロロメチルメチルエーテル、無水硫酸を添加し、60℃、4時間反応せしめた後、メチルアルコールで沈降、洗浄しクロロメチル化共重合体Bを得た。共重合体Bの

NMR測定から、ジフェノールの芳香族環にクロロメチル基が導入されていた。該共重合体Bのクロロメチル基含有量は、1.5ミリ当量/g乾膜範囲であった。

かくして得られた共重合体Bをテトラクロロエタンに溶解し、膜形成促進した後、150℃、16時間加熱乾燥せしめ、膜厚25μmのキャスト膜を作成した。

次いで、キャスト膜は、88%濃度で90℃、8時間スルホン化せしめた。かくして得た膜は、N-メチルピロリドン、ジメチルホルムアミド、およびジメチルスルホキシドに不溶であることから、スルホン化の際に架橋剤も導入されていることがわかった。

かくして得られた陽イオン交換膜は、イオン交換容量が1.7ミリ当量/g乾膜範囲、25℃純水中の吸水率から固定イオン濃度は6.8ミリ当量/g H₂Oであり、0.5 N-NaCl溶液に浸漬した後、交換容量及び置換量法によるNa⁺イオンの換率を求めたところ、それぞれ、0.40・cm²、0.95であった。

【比較例1】

実施例1における共重合体Bに代えて、クロロメチル化反応前の共重合体Aを使用した以外は全く同様に共重合体Aのキャスト膜を得た。ついで該キャスト膜を、実施例1と同様にスルホン化処理したところ、膜が溶解してしまった。溶解したポリマーのイオン交換容量は、2.2ミリ当量/g乾膜範囲であった。

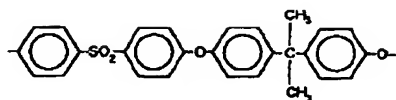
【比較例2】

実施例1の共重合体Aをトリクロロエタンに溶解した後、無水硫酸-トリエチルホスフェート結晶を添加せしめスルホン化し、ついで置換、洗浄、乾燥させ、イオン交換容量1.7ミリ当量/g乾膜範囲のスルホン化共重合体を得た。

かくして得たスルホン化共重合体をN-メチルピロリドンに溶解し、ついでガラス板上に流延、260℃で加熱処理せしめ、膜厚25μmの陽イオン交換膜を得た。膜は、固定イオン濃度が4.5ミリ当量/g H₂O、膜抵抗が0.20・cm²、換率が0.90であった。

【実施例2】

ビスフェノールAとジクロロジフェニルスルホンと反応せしめ、表で表される繰り返し単位を有する、固有粘度0.56の芳香族ポリスルホン重合体Cを得た。



次に、この重合体Cを、実施例1と同様にしてクロロメチル化した。クロロメチル基含有量は2.5ミリ当量/g乾燥樹脂であった。

以後、実施例1と同様にしてキャスト製膜した膜、スルホン化せしめ陽イオン交換膜を得た。

該膜は、イオン交換容量が1.7ミリ当量/g乾燥樹脂、固定イオン濃度が5.1ミリ当量/g H₂O、膜抵抗が0.8 Ω・cm²、含水が0.82であった。

(比較例3)

実施例2の重合体を比較例2と同様な手法でスルホン化せしめイオン交換容量が1.7ミリ当量/g乾燥樹脂のスルホン化重合体を得、ついで25 μmのキャスト製膜により陽イオン交換膜を得た。該膜は、固定イオン濃度が9.8ミリ当量/g H₂O、膜抵抗が0.5 Ω・cm²、含水が0.85であった。

**This Page is Inserted by IFW Indexing and Scanning
Operations and is not part of the Official Record**

BEST AVAILABLE IMAGES

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images include but are not limited to the items checked:

- ☐ BLACK BORDERS
- ☐ IMAGE CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES
- ☒ FADED TEXT OR DRAWING
- ☐ BLURRED OR ILLEGIBLE TEXT OR DRAWING
- ☐ SKEWED/SLANTED IMAGES
- ☐ COLOR OR BLACK AND WHITE PHOTOGRAPHS
- ☐ GRAY SCALE DOCUMENTS
- ☐ LINES OR MARKS ON ORIGINAL DOCUMENT
- ☐ REFERENCE(S) OR EXHIBIT(S) SUBMITTED ARE POOR QUALITY
- ☐ OTHER: _____

IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.

As rescanning these documents will not correct the image problems checked, please do not report these problems to the IFW Image Problem Mailbox.